Lane Medical Library 1887

Ueber

Condensationsproducte

von

Aceton und Acetophenon

mit

Anilin und Ammoniak.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde,

welche

mit Genehmigung der hohen philosophischen Facultät

der vereinigten

Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

zugleich mit den Thesen

Mittwoch den 5. Januar Mittag 12 Uhr

öffentlich vertheidigt

Paul Riehm

aus Heidelberg.

Opponenten :

Herr Dr. **G. Riehm**, ord. Lehrer am städt. Gymnasium zu Halle.

Herr **W. Ule**, cand. phil.

Halle a./S. 1887.

Seinen lieben Eltern

in dankbarer Liebe

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153713_0022

Vorliegende Arbeit ist im chemisch-technischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt worden. Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Hofrath Prof. Dr. C. Engler für die vielfachen Rathschläge und die Unterstützung, welche er mir im Verlaufe dieser Studien zu Theil werden liefs, meinen innigsten Dank auszusprechen. Auch Herrn Prof. Dr. Volhard, in dessen Laboratorium die letzte Hand an die Arbeit gelegt wurde, möchte ich für die warme Theilnahme, welche er diesen Untersuchungen widmete, bestens danken.

Bekanntlich sind die Ketone als Aldehyde aufzufassen, in welchen ein Wasserstoffatom durch Alkyl ersetzt ist. Diese nahe Beziehung beider Körperklassen findet ihren Ausdruck in einer Reihe völlig analoger Reactionen, deren gemeinsamer Grund in der Beweglichkeit des Carbonylsauerstoffs zu suchen ist. Die doppelte Bindung dieses Sauerstoffatoms kann einerseits leicht in die einfache übergehen; so bei der Behandlung mit nascentem Wasserstoff, mit Blausäure oder mit sauren schwefligsauren Alkalien. Andererseits kann dieser Sauerstoff leicht völlig ausgetauscht werden, wie dies die Bildung der beiderseitigen Condensationsproducte und der Aldoxime zeigt. Vielfach, unter anderem auch bei dem Verhalten dieser Körperklassen gegen Amidobasen, steht jedoch der Carbonylsauerstoff der Ketone dem der Aldehyde an Reactionsfähigkeit nach. So zeigte Schiff, dafs das Aceton im Gegensatz zu den Aldehyden sich gegen Anilin selbst bei höherer Temperatur völlig indifferent verhält. Er fafst diese Indifferenz, welche das unstreitig reactionsfähigste Keton zeigt,

als charakteristisches Unterscheidungsmerkmal beider Körperklassen auf.

C. Engler und H. Heine*) beförderten die Einwirkung von Aceton auf Anilin durch wasserentziehende Mittel und verwendeten zu diesem Zweck Phosphorsäureanhydrid. In der That erhielten sie unter diesen Umständen Condensationsproducte, es gelang ihnen jedoch nicht, aus dem erhaltenen Basengemisch einen bestimmten Körper in völlig reinem Zustande abzuscheiden. Die gegebenen Analysen einer bei 200 bis 220° siedenden Base stimmen annähernd auf die Formel $C_9H_{11}N$, und es war demnach anzunehmen, dafs aus je einem Mol. Anilin und Aceton unter Austritt von einem Mol. Wasser der Körper $C_6H_5N{=}C{<}^{CH_3}_{CH_3}$ entstanden war.

Zu gleicher Zeit untersuchten die oben Genannten das Verhalten von Acetophenon zu Ammoniak; hierbei entdeckten sie einen wohl charakterisirten Körper, dem sie die empirische Formel $C_{24}H_{23}N$ zu geben geneigt waren, obwohl nach ihrer eigenen Angabe die zahlreichen Analysen sich nicht genau mit den hieraus berechneten Werthen decken.

Die Einwirkung von Aceton auf Anilin wurde später auf Veranlassung des Herrn Prof. Engler von M. Pauly**) wieder aufgenommen. M. Pauly erhitzte salzsaures Anilin mit Aceton in zugeschmolzenen Röhren auf 180° und erhielt ein gleiches Basengemisch wie C. Engler und H. Heine nach ihrem Verfahren; es wurde so das Einfüllen des Phosphorsäureanhydrids in Einschmelzröhren, welches immerhin mit einigen Unbequemlichkeiten verknüpft ist, umgangen.

Im Sommersemester 1884 wurden obige Arbeiten im chemisch-technischen Laboratorium zu Karlsruhe wieder auf-

---

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 638.

) Ann. d. Chem. u. Pharm. **187, 220.

genommen und auf Anregung des Herrn Professor C. Engler übernahm ich im Herbst desselben Jahres die Untersuchungen über die Producte der Einwirkung von Aceton auf Anilin. An diese Studien knüpften sich im Verlaufe der Zeit und theilweise durch die Umstände bedingt Forschungen über analoge Reactionen. *Im Folgenden sind beschrieben die Producte der Condensation von :*

I. *Aceton* und *Anilin;*
II. *Acetophenon* und *Anilin;*
III. a) *Aceton* und *Ammoniak;*
b) *Aceton* und *Harnstoff;*
IV. *Acetophenon* und *Ammoniak.*

I. Einwirkung von Aceton auf Anilin.

Das Studium der Condensationsproducte von Aceton und Anilin hatte nach dem Bekanntwerden der verdienstvollen Arbeiten von O. Döbner und W. v. Miller*) ein erhöhtes Interesse erlangt, indem für die Beurtheilung dieser Reactionen ein gänzlich neuer Gesichtspunkt gewonnen war. Genannte Forscher haben bekanntlich bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Anilin unter Austritt von Wasserstoff einen Chinolinkörper, das Chinaldin, erhalten. Bei dieser Reaction wirkt der Aldehyd nicht allein in Folge der Reactionsfähigkeit der Carbonylgruppe, sondern der Aldehydwasserstoff zeigt auch die Neigung, mit anderen Wasserstoffatomen unter Umständen auszutreten.

Es drängte sich nun die Frage auf, ob das Aceton in analoger Weise einen Ring zu schliefsen im Stande wäre. Selbstverständlich konnte man hierbei keineswegs eine so vollständig glatt verlaufende Reaction erwarten, wie sie bei

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 2812; **15**, 3075.

den Aldehyden eintritt, mufste ja doch in diesem Falle, anstatt des leicht anderweitig zu Reductionszwecken verbrauchbaren Wasserstoffs, Sumpfgas austreten, welches neben geringerer Reactionsfähigkeit auch noch eine weit gröfsere Bildungswärme besitzt. In erster Linie lag mir jedoch daran, Sicherheit über die von C. Engler und H. Heine beobachtete Base $C_9H_{11}N$ zu erhalten, und womöglich einen oder den anderen der sonst noch entstehenden Körper zu isoliren.

Nachdem durch Vorversuche festgestellt war, dafs es für den Verlauf der Reaction ziemlich bedeutungslos war, welche Condensationsmittel zur Anwendung kamen, benutzte ich den schon von M. Pauly eingeschlagenen Weg, salzsaures Anilin mit Aceton in zugeschmolzenen Röhren zu erhitzen. Das zur Verwendung kommende Aceton stellte ich aus käuflichem Aceton her, welches den Siedepunkt 56 bis 58° zeigte. Auf bekannte Weise erhielt ich daraus die Acetondisulfitverbindung und zersetzte dieselbe dann, nachdem die übrige Flüssigkeit durch Absaugen gut entfernt war, mit Natriumcarbonat. Zweckmäfsig nimmt man auf 3 Th. der Disulfitverbindung 1 Th. Natriumcarbonat und 2 Th. Wasser und treibt aus dem Gemisch das Aceton auf dem Wasserbad über; auf diese Weise wird das höchst lästige Schäumen der Flüssigkeit vermieden und in der Destillationsblase bleiben nur noch Spuren von Aceton zurück. Das so dargestellte Aceton siedete nach dem Trocknen mit Chlorcalcium völlig constant bei 56,5°. — Die Einschmelzröhren wurden nun zu zwei Dritttheilen gefüllt, so zwar dafs auf 1 Mol. salzsaures Anilin etwas mehr als 2 Mol. Aceton kamen. Hierauf wurden dieselben zugeschmolzen und etwa 3 Tage lang auf 170 bis 180° erhitzt; das sich entwickelnde Gas mufste von Zeit zu Zeit herausgelassen werden. Dieses Gas brannte mit schwach gelblich

gefärbter Flamme; Grünfärbung der Flamme konnte nicht wahrgenommen werden; nur wenn ein Condensationsmittel zugesetzt war, welches freie Salzsäure entwickelte, zeigte sich der Rand der Flamme grün gesäumt. Da, wie ich mich überzeugte, das Gas von Wasser nicht absorbirt wurde, so fing ich dasselbe in mit Wasser gefüllten Flaschen auf, aus welchen es durch eine einfache Vorrichtung in die zur Gasanalyse dienenden Apparate gepreſst werden konnte. Zur Analyse benutzte ich die Hempel'schen Büretten, welche für vorliegenden Fall gute Dienste leisteten. Die Analysen wurden mit aus verschiedenen Röhren stammendem Gase ausgeführt.

Nach dem Passiren der für Kohlensäure, Sauerstoff, Kohlenoxyd, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Wasserstoff bestimmten Absorptionsapparate zeigte das Gas eine Volumverminderung von :

1,4, 1, 0,8, 0,6 pC.

Je 8 cbcm dieser Gasreste in dem Hempel'schen Explosionsapparat zur Explosion gebracht, ergaben eine durch das Gas bedingte Volumverminderung von :

22,2, 23,2, 23,4, 23,8 cbcm,

während sich für Sumpfgas 24 cbcm berechnen. Demnach bestand das Gas aus fast reinem Sumpfgas.

Der nach Entweichen des Sumpfgases verbleibende Röhreninhalt bestand aus einer dickflüssigen Masse von gelbgrüner Färbung und starker Fluorescenz; in Wasser gegossen löste er sich zum gröfsten Theil, ungelöst blieben nur die aus Aceton allein gebildeten Condensationsproducte, welche sich beim längeren Kochen der Flüssigkeit theils verflüchtigten, theils als feste Theermassen absetzten. Aus der hiervon abfiltrirten klaren Flüssigkeit wurde mit Natronlauge ein dickflüssiges Basengemisch von rothbrauner Farbe gefällt, welches durch Ausschütteln mit Aether von der alkalischen

Lösung leicht getrennt werden konnte. Die ätherische Lösung wurde mit Aetzkali getrocknet, filtrirt und hierauf der Aether abdestillirt. Von dem zurückbleibenden dickflüssigen basischen Oel wurden zunächst alle bis 200° siedenden Theile, welche hauptsächlich aus noch unverändertem Anilin bestanden, abdestillirt, dann die von 200 bis 300° siedenden Theile für sich aufgefangen und weiter destillirt, bis beginnende Zersetzung die Einstellung der Destillation gebot. Die Verarbeitung der von 300° ab siedenden Theile ist unter B) beschrieben. Die Fraction von 200 bis 300° wurde mit soviel verdünnter Schwefelsäure (1 : 10) behandelt, dafs etwa die Hälfte der basischen Verbindungen sich in der Säure löste, der übrige Theil des Oeles wurde durch Ausschütteln mit Aether entfernt und für sich weiter verarbeitet (siehe unter A). Aus der schwefelsauren Lösung wurde die Base wieder abgeschieden und durch Destillation in Fractionen zerlegt. Das bis 250° übergehende Oel wurde dem oben mit Aether ausgeschüttelten zugesetzt, das von 250 bis 290° übergehende Destillat mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) in das schwefelsaure Salz verwandelt und dieses durch Umkrystallisation aus Alkohol-Aether gereinigt. Die aus dem rein weifsen schwefelsauren Salze abgeschiedene freie Base bildet ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches einen dem Chinolin sehr ähnlichen Geruch besitzt und bei 263 bis 265° uncorr. siedet. Die Lösungen ihrer Salze zeigen starke Fluorescenz und haben einen intensiv bitteren Geschmack. Eingehender untersucht wurden das sehr charakteristische saure chromsaure Salz, das saure Sulfat und das Chlorhydrat.

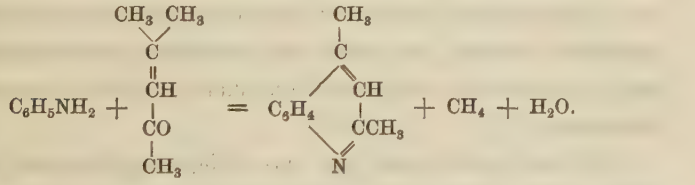
Die Analysen ergaben die empirische Formel $C_{11}H_{11}N$; hiermit, sowie nach den sonstigen Eigenschaften dieser Base unterlag es keinem Zweifel, dafs in der That analog der Reaction von O. Döbner und W. v. Miller aus Aceton und Anilin ein Dimethylchinolin entstanden war. Die Bildung

dieser Base geht aller Wahrscheinlichkeit nach unter Einwirkung von 2 Mol. Aceton auf 1 Mol. Anilin vor sich :

$$C_6H_5NH_2 + 2\,C_3H_6O = C_{11}H_{11}N + CH_4 + 2\,H_2O.$$

Für den Verlauf der Reaction nach dieser Gleichung spricht unter Anderem das Auftreten jener relativ grofsen Menge Sumpfgas, welchem, wie oben nachgewiesen ist, andere Gase fast gar nicht beigemengt waren.

Da ich vermuthete, dafs das Aceton erst in Mesityloxyd übergehe, ehe es durch Einwirkung auf Anilin einen Chinolinkörper bildet, wurde auch Mesityloxyd direct auf Anilin zur Einwirkung gebracht. In der That entsteht auch hierbei die gesuchte Base und zwar schon bei einer Temperatur von 130°. Zur Aufklärung ihrer Constitution war besonders diese Bildung geeignet, indem für dieselbe folgende Reactionsgleichung als sehr wahrscheinlich bezeichnet werden mufs :



Demnach mufs die Base als ein im Pyridinkern dimethylirtes Chinolin und zwar höchst wahrscheinlich als das *αγ-Dimethylchinolin* betrachtet werden.

Während ich noch mit Untersuchungen über diesen neuen Körper beschäftigt war, erschien eine kurze vorläufige Notiz von C. Beyer *), welcher diese neue Chinolinbase ebenfalls dargestellt hatte. Konnte hiernach C. Beyer das Prioritätsrecht an der Entdeckung des αγ-Dimethylchinolins nicht streitig gemacht werden, so glaubte ich doch durch vorstehende, davon völlig unabhängigen und gleichzeitigen Studien ein gewisses, wenn auch beschränktes Anrecht auf das erschlossene Arbeitsfeld erworben

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **31**, 48.

zu haben, und ich sah mich um so mehr veranlafst meine Versuche fortzusetzen, als es sich in der Folge herausstellte, dafs C. Beyer den Chinolinkörper durch eine völlig andere Reaction erhalten hatte als ich, nämlich durch Einwirkung eines Gemisches von Aceton und Acetaldehyd auf Anilin unter Austritt von *Wasserstoff* und Wasser, *eine Reaction, welche sich der von O. Doebner und W. v. Miller viel näher anschliefst, als der von mir beobachteten.* C. Beyer gelangte auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schlusse, dafs bei der Einwirkung von reinem Aceton auf Anilin keine Spur*) einer Chinolinbase entstehe, dafs vielmehr das Dimethylchinolin sowohl bei seinen als auch bei unseren Versuchen seine Bildung nur dem in dem rohen Aceton enthaltenen Methylacetal verdanke. Obwohl nun alle meine Versuche mit völlig reinem, aus der Disulfitverbindung dargestellten Aceton ausgeführt waren, so erschien es doch dieser sehr bestimmten Meinungsäufserung gegenüber räthlich, um auch den subtilsten Anforderungen Genüge zu leisten, die Versuchsresultate nochmals genau zu controliren.

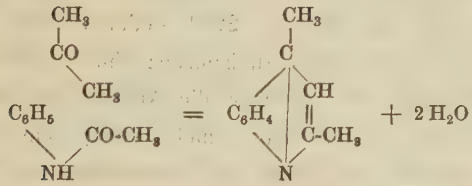
Ich verwendete daher ein aus völlig *staubtrockener* Disulfitverbindung dargestelltes Aceton, welches den constanten Siedepunkt 56,5° zeigte. Es gelang mir jedoch nicht, auch nur irgend einen Unterschied im Vergleich zu meinen früheren Resultaten aufzufinden. Hiernach unterliegt es keinem Zweifel mehr, dafs bei der Einwirkung von reinem Aceton auf Anilin das $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin entsteht, und Beyer**) bestätigte schliefslich auch meine Angaben. Thatsächlich ist bei vorliegender Einwirkung die Ausbeute nur gering, sie betrug aber immerhin etwa 3 pC. der theoretischen, es konnte deshalb zweifelhaft erscheinen, ob diese Reaction nicht viel-

*) Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 126 u. 489.

) Daselbst [2] **33, 398.

leicht nur eine nebensächliche wäre. Weitere Studien, die ich in Gemeinschaft mit Herrn J. Levin ausgeführt habe, und über deren Resultate schon kurz*) berichtet ist, haben jedoch gezeigt, dafs die Reaction reiner Ketone und Amidokörper unter Austritt von Sumpfgas und Wasser vollständig regulär verläuft. Wir erhielten bei der Einwirkung reinen Acetons auf m-Xylidin ein Tetramethylchinolin in einer Ausbeute von ca. 30 pC.

Meine weiteren Versuche in dieser Richtung gingen darauf aus, zu constatiren, ob obiger Chinolinkörper vielleicht auch auf andere Weise erhältlich wäre. Zunächst richtete ich mein Augenmerk auf das Acetanilid, indem ich erwartete, dasselbe würde event. mit Aceton in der Weise in Reaction treten, dafs sich das Acetyl mit dem Aceton unter Ringbildung vereinige :



In der That erhielt ich auch unter Anwendung von Chlorzink als Condensationsmittel Dimethylchinolin und zwar in verhältnifsmäfsig guter Ausbeute (ca. 8 pC. der theoretischen). Da jedoch auch hierbei Sumpfgas ausgetreten war, auch aufserdem bei Verarbeitung des Röhreninhaltes starker Geruch nach Essigsäure auftrat, so drängte sich mir die Vermuthung auf, dafs vielleicht der Acetylrest unter Aufnahme der Elemente des Wassers einfach abgespalten und die Reaction unverändert auf die alte Weise vor sich gegangen sei. Um dies klar zu legen, brachte ich Aceton auf Benzanilid zur Einwirkung, wobei, wenn der Benzoylrest wirklich mit in Reaction

*) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 1394.

trat, Flavolin entstehen mufste. Es zeigte sich jedoch, dafs meine Vermuthung richtig war. In dem Einwirkungsproduct konnte ich nur Dimethylchinolin, aber kein Flavolin finden, während sowohl Sumpfgas als auch Benzoësäure sich gebildet hatten. Somit unterliegt es wohl keinem Zweifel, dafs auch im ersteren Fall die Reaction unter Abspaltung der Acetylgruppe vor sich gegangen war.

Neben dem Dimethylchinolin waren bei obiger Einwirkung noch eine ziemliche Anzahl anderer Basen durch die Vereinigung von Anilin mit Aceton oder dessen Condensationsproducten unter Wasserabspaltung entstanden. Die Verarbeitung der nach Abscheidung des Dimethylchinolins verbleibenden, von 200 bis 300° siedenden basischen Producte ist im Nachfolgenden unter A) beschrieben. Es gelang aus denselben eine von 227 bis 229° siedende Base von der empirischen Formel $C_9H_{11}N$ zu isoliren; eine bei 274° siedende basische Substanz, bei welcher die Analyse auf die Formel $C_{12}H_{15}N$ deutete, konnte noch nicht völlig rein dargestellt werden. Unter B) folgt dann die Untersuchung der über 300° siedenden Theile.

A) *Von 200 bis 300° siedende Theile.*

Die nach Abscheidung der Chinolinbase verbleibenden basischen Verbindungen wurden durch fractionirte Destillation in zwei Theile getheilt :

1) von 200 bis 250° siedend,
2) von 250 bis 290° siedend.

1) *Fraction von 200 bis 250°. Darstellung der Base*

$$C_6H_5N{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}.$$

In der Fraction von 200 bis 250° mufste nach den Untersuchungen von C. Engler das Condensationsproduct

$C_6H_5N=C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ vermuthet werden. Zur völligen Beseitigung des in dieser Fraction immer noch spurenweis vorhandenen Anilins wurde dieselbe successive mit verdünnter Schwefelsäure ausgeschüttelt, bis nur noch etwa die Hälfte vom ursprünglichen Oel vorhanden war. Um zunächst ungefähr die Höhe des Siedepunktes der gesuchten Base zu bestimmen, wurde dieser Rest durch Destillation in Fractionen von 10 zu 10° getheilt. Hierbei zeigte sich eine stete Zunahme der Fractionen bis 230°, von hier Abnahme. Als die Einzelfractionen durch mehrmalige Destillation bezüglich ihres Siedepunktes scharf begrenzt waren, wurde die Hauptmenge zwischen 220 und 230° erhalten. Bei der weiteren Fractionirung konnte ein constant zwischen 227 und 229° siedendes, völlig farbloses Oel von eigenthümlich juchtenartigem Geruch gewonnen werden. Dasselbe war sehr empfindlich gegen Luft und Licht und färbte sich selbst bei gröfstmöglicher Vorsicht nach einiger Zeit dunkel. Die frisch destillirte farblose Base wurde der Analyse unterzogen und lieferte hierbei folgende Resultate :

0,3924 g Substanz gaben 1,166 CO_2 und 0,3051 H_2O.
0,3904 g „ „ 1,158 „ „ 0,3013 „
0,4139 g „ „ 39 cbcm N bei 18° und 751 mm Barom.

	Berechnet für $C_9H_{11}N$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	81,20	81,04	80,90	—
H	8,27	8,64	8,57	—
N	10,53	—	—	10,75.

Auch die mit obiger Flüssigkeit nach der Methode von V. Meyer ausgeführten Dampfdichtebestimmungen ergaben auf die Formel $C_9H_{11}N$ genügend stimmende Resultate :

	I.	II.
p = Gewicht der angewandten Substanz	0,1302;	0,10915
t = Temperatur des Wassers	22°;	20°
B = der auf 0° reducirte Barometerstand	= 746,8 mm;	746,8 mm
w = Tension des Wassers bei t°	= 19,7 „	17,4 „
V = das gemessene Luftvolumen	= 24,5 cbcm;	20,7 cbcm
Dampfdichte D demnach	= 67,0	65,8
Berechnet für $C_9H_{11}N$	66,5.	

Fast alle Salze der Base sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das salzsaure Salz wurde durch Zusatz concentrirter Salzsäure zur freien Base und Auswaschen mit Alkohol-Aether ziemlich weifs erhalten, jedoch gelang eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren nicht. Ein Platindoppelsalz fiel auf Zusatz von Platinchlorid aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes als dunkel orangegelber, krystallinischer Niederschlag aus. In Wasser war derselbe schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich; beim Verdunsten einer alkoholischen Lösung konnten concentrisch gruppirte Nadeln erhalten werden, die jedoch durch eine nicht zu entfernende gelbbraune Schmiere verunreinigt waren. Die ätherische Lösung gab beim Verdunsten stets eine dunkelgelbe, harte Masse.

Das schwefelsaure Salz war das einzige, welches in zur Analyse brauchbarem Zustand erhalten werden konnte. Zur Darstellung desselben wurde die Base mit der genügenden Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt, vorsichtig etwas erwärmt und bis zur völligen Lösung absoluter Alkohol hinzugefügt. Mischte man dieser Lösung langsam völlig trockenen Aether zu, so entstand ein krystallinischer Niederschlag von rein weifsem schwefelsauren Salz. Dasselbe wurde nun abfiltrirt und durch Umkrystallisation aus Aether-Alkohol gereinigt. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zersetzte sich das Salz bei 235° und verkohlte beim weiteren Erhitzen immer mehr, ohne zu schmelzen. Zwei Schwefelsäurebestimmungen ergaben folgende Resultate :

I. 0,489 g Substanz lieferten 0,313 $BaSO_4$, daraus ergiebt sich 26,9 pC. H_2SO_4.

II. 0,4595 g Substanz lieferten 0,295 $BaSO_4$, daraus ergiebt sich 27,0 pC. H_2SO_4.

Berechnet für $(C_{11}H_{11}N)_2H_2SO_4$ 26,9 pC. H_2SO_4.

Der vorliegende basische Körper hat sich offenbar bei der Einwirkung von Aceton auf Anilin unter Austritt von Wasser nach folgender Gleichung gebildet:

$$C_6H_5NH_2 + C_3H_6O = C_9H_{11}N + H_2O.$$

Es ist derselbe daher aller Wahrscheinlichkeit nach als ein Anilin, dessen beide Amidowasserstoffe durch den Rest Isopropyl $=C\langle^{CH_3}_{CH_3}$ ersetzt sind, aufzufassen, seine Constitution möchte demgemäfs folgende sein:

$$C_6H_5N=C\langle^{CH_3}_{CH_3}.$$

2) *Fraction von 250 bis 290°.*

Die von 250 bis 290° siedenden basischen Substanzen wurden zur völligen Entfernung des Dimethylchinolins nach und nach mit so viel verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, dafs schliefslich nur noch etwa die Hälfte des Oeles vorhanden war. Aus diesem Reste konnte dann durch mehrfache Fractionirung eine zwischen 273 und 276° siedende Substanz isolirt werden, die von ziemlich einheitlicher Zusammensetzung zu sein schien. Es gelang mir jedoch nicht, die gelblich gefärbte Flüssigkeit, welche sich an der Luft und am Licht ungemein leicht dunkler färbte, auf irgend eine Weise genauer zu identificiren; krystallisirbare Salze konnten nicht erhalten werden. Es wurde deshalb direct zur Analyse geschritten.

0,3377 g Substanz gaben 1,0301 CO_2 und 0,293 H_2O.

0,4400 „ „ „ 27,8 cbcm Stickstoff bei 21° und 752 mm Barometerstand.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{15}H_{18}N_2$	$C_{12}H_{15}N$	I.	II.
C	79,61	83,23	83,19	—
H	7,96	8,67	9,64	—
N	12,43	8,09	—	7,21.

Wie man sieht, stimmt das Ergebnifs der Analysen am besten zu der Formel $C_{12}H_{15}N$, die einem Condensationsproduct von Mesityloxyd und Anilin entspräche, offenbar war jedoch die Substanz noch nicht analysenrein.

B) *Von 300 bis 400° siedende Theile.*

Die über 300° siedenden Theile wurden mit einem Geifsler'schen Stickstoffthermometer destillirt. Das Destillat war bis 320° noch flüssig, wurde jedoch immer consistenter, bis bei etwa 335° eine dicke schmierige Masse von rothgelber Farbe die Kühlröhre zusetzte. Trotz oftmaligen Fractionirens gelang es mir nicht, auch nur ein einigermafsen einheitliches Destillationsproduct zu erhalten. Ich versuchte deshalb, ob vielleicht ein krystallisirbares Salz oder ein anderes Derivat irgend eines Condensationsproductes ausgeschieden werden könne. Jedoch waren meine Resultate, obwohl ich keine geringe Zeit auf diese Versuche verwendete, rein negativer Art. Selbst unter Anwendung eines Dialysators konnte ich kein krystallisirbares Salz erhalten. Eine nur theilweise Sättigung der Base mit Säure bewirkte, dafs hauptsächlich die nieder siedenden Theile zur Salzbildung verbraucht wurden, die basischen Eigenschaften nahmen also mit steigendem Siedepunkt ab.

Da ich in den Condensationsproducten Körper mit Imidgruppen vermuthen mufste, so versuchte ich mit Jodmethyl, Acetyl- und Benzoylchlorid krystallisirende Producte zu erhalten, auch die Einwirkung der Halogene, der rauchenden Salpetersäure, nascenten Wasserstoffs wurde probirt; jedoch Alles ohne ein positives Resultat. Wurden Salzlösungen der Basen in verdünntem Zustand der Oxydation durch die Luft ausgesetzt, so bildeten sich oftmals schön tief indigblaue Färbungen; jedoch konnte ich diese durch kein anderes Oxydationsmittel hervorrufen. Bemerkenswerth ist noch der Umstand,

dafs bei der Einwirkung von Mesityloxyd auf Anilin diese über 300° siedenden Basen vornehmlich gebildet wurden, dafs sie also aller Wahrscheinlichkeit nach Condensationsproducte von Mesityloxyd und Anilin sind.

II. Einwirkung von Acetophenon auf Anilin *).

Da ich bei Darstellung des Dimethylchinolins mit Acetanilid erheblich bessere Ausbeuten erhalten hatte, so verwendete ich dieses auch im vorliegenden Fall. Dasselbe wurde mit Acetophenon in Einschmelzröhren gebracht, so dafs auf je ein Mol. des ersteren 2 Mol. des letzteren kamen und hierauf noch eine dem Acetanilid gleiche Gewichtsmenge Chlorzink zugefügt. Die Röhren wurden auf 200° erhitzt und von Zeit zu Zeit das Gas herausgelassen. Dasselbe erwies sich auch hier als reines Sumpfgas.

Nach der Behandlung mit den Absorptionsflüssigkeiten war im Mittel (Durchschnitt von vier Analysen) 0,8 pC. absorbirt. Bei der Explosion in dem Hempel'schen Apparat zeigte sich eine durch das Gas verursachte Volumverminderung von 23,6 (Mittel von vier Versuchen), während sich für Sumpfgas aus dem angewendeten Gasvolumen 24 cbcm berechnen. Der nach dreitägigem Erhitzen resultirende Röhreninhalt wurde völlig analog dem früheren Verfahren behandelt, und es gelang mir auch, eine bei circa 340° siedende krystallisirbare Base zu erhalten. Dieselbe lieferte krystallisirende Salze, konnte jedoch, da die Ausbeute zu gering war, noch nicht genauer untersucht werden. Da man offenbar nur bei Anwendung gröfserer Mengen Acetophenon genügendes Material gewinnt, so ver-

*) Bei dieser Untersuchung gelangte ich zu keinen festen Endresultaten, glaube aber doch, wegen des analogen Verhaltens beider Körper in Beziehung auf die früher besprochenen, die wenigen positiven Resultate mittheilen zu sollen.

schob ich eingehendere Untersuchungen über diesen Körper auf gelegenere Zeit.

III a). Einwirkung von Aceton auf Ammoniak.

Nach vorstehenden Untersuchungen schien es mir interessant, festzustellen, ob nicht auch der einfachste Amidokörper, das Ammoniak, im Stande sei, mit Aceton unter Austritt von Sumpfgas einen Pyridinring zu bilden, wobei aus 3 Mol. Aceton und einem Mol. Ammoniak ein Collidin entstehen würde. Die Condensation wollte ich bei einer ziemlich hohen Temperatur vornehmen, da sonst die bekannten Heintz'schen Acetonbasen entstehen. Ein Versuch ergab, dafs Ammoniak mit Aceton durch glühende Röhren geleitet kein Collidin erzeugt. In der Röhre setzten sich grofse Mengen pulveriger Kohle ab und neben Sumpfgas, Kohlensäure und Essigsäure waren nur noch geringe Mengen einer schwach basischen Substanz von sehr unangenehmem, aber keineswegs an Pyridin erinnerndem Geruch entstanden. Die Menge dieser Substanz war für eine genauere Untersuchung unzureichend.

Weitere Versuche stellte ich mit Acetamid und Aceton beziehungsweise Mesityloxyd an, indem ich dieselben unter Anwendung eines Condensationsmittels auf circa 150° längere Zeit erhitzte.

Obwohl hierbei augenscheinlich Pyridinkörper entstanden waren, so gelang es mir doch nicht, diese völlig rein darzustellen, namentlich waren die stets in ziemlicher Menge neben denselben auftretenden sauerstoffhaltigen Verbindungen sehr schwierig zu eliminiren. Letztere scheinen bei höherer Temperatur nicht in Pyridin überzugehen; ihre Bildung verdanken sie jedenfalls dem Umstand, dafs das Acetamid oder das aus diesem entwickelte Ammoniak zunächst bei niederer Temperatur auf das Aceton einwirkt. Deshalb wendete ich bei ferneren Versuchen das Ammoniak in einer Form an, in der es be-

niederer Temperatur völlig unwirksam ist, nämlich als Salz. Salmiak und Aceton wurden in molecularen Gewichtsverhältnissen in Röhren eingeschmolzen und etwa 3 Tage lang auf mindestens 265° erhitzt. Dabei entsteht viel Gas, man darf daher höchstens ein Drittel der Röhren mit dem Gemenge füllen und mufs von Zeit zu Zeit das Gas herauslassen. Nach 3 oder 4 Tagen war die Einwirkung zwar nicht beendet, doch hatte sich der im Ueberschufs vorhandene Salmiak in dem bei der Reaction gebildeten Wasser gelöst und es konnte deshalb keine wesentliche Einwirkung mehr erwartet werden.

Das aus den Röhren entweichende Gas brannte mit schwachleuchtender Flamme und bestand, wie eine Gasanalyse zeigte, aus fast reinem Sumpfgas, denn unter der Einwirkung der verschiedenen Absorptionsflüssigkeiten hatte es nur eine Volumverminderung von 0,8 pC. erfahren, und 10 cbcm des Gasrestes in dem Apparat von Hempel zur Explosion gebracht, ergaben eine Volumverminderung von 30,2 cbcm (Durchschnitt von drei Analysen), während sich für reines Sumpfgas 30 cbcm berechnen.

Der Röhreninhalt wurde in ganz verdünnter Salzsäure gelöst, die Acetoncondensationsproducte, welche einen eigenthümlichen Geruch nach Campher besafsen, mit Wasserdampf aus der Flüssigkeit entfernt und zu letzterer dann so lange Natronlauge zugefügt, als noch die Abscheidung eines basischen Oeles wahrgenommen wurde. Durch Ausschütteln mit Aether liefs sich dieses Oel leicht von der alkalischen Flüssigkeit trennen, worauf es mit Aetzkali getrocknet wurde. Beim Fractioniren ging die Hauptmenge innerhalb der Temperaturgrenzen 150 und 200° über und aus diesem Antheil wurde schliefslich durch mehrfache Fractionirung ein bei 170 bis 173° siedendes Product erhalten. Die so dargestellte Base hatte einen stark aromatischen Geruch, wie er den Pyridinbasen im Allgemeinen

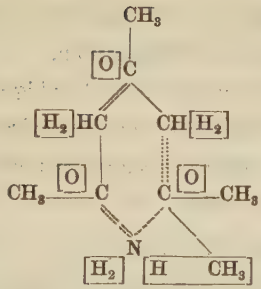
eigenthümlich ist. An der Luft färbt sich die in völlig reinem Zustand farblose Base gelblich, mit Salzsäuregas bildet sie Nebel. In kaltem Wasser ist das Oel ziemlich löslich, beim Erwärmen scheidet es sich wieder in Tropfen ab. Die Salze sind im Allgemeinen leicht löslich, theilweise sogar zerfliefslich. Eine genaue Siedepunktsbestimmung der aus krystallisirten Salzen zurückgewonnenen Base soll, sobald mehr Material vorliegt, noch ausgeführt werden.

Zur Elementaranalyse verwendete ich das Platindoppelsalz. Dieses wurde aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats auf Zusatz von Platinchlorid erhalten und bildete einen hell orangegelben krystallinischen Niederschlag. Es wurde aus Salzsäure, in welcher es in der Hitze leicht löslich ist, umkrystallisirt. In Wasser ist es ziemlich schwer löslich. Recht gut läfst es sich auch aus Alkohol, dem ein wenig concentrirte Salzsäure zugesetzt ist, umkrystallisiren. Das Salz enthält kein Krystallwasser und zersetzt sich beim Erhitzen über 200°; bei 245° kocht dann die Masse unter Salzsäureentwickelung auf. Die Verbrennung ergab folgende Resultate :

0,4085 g Substanz gaben 0,4418 CO_2, 0,1465 H_2O und 0,1229 Pt.
0,4133 g „ „ 0,4471 „ 0,1471 „ „ 0,1252 „
0,4128 g „ „ 16,0 cbcm N bei 19° und 747 mm Bar.

	Berechnet für $(C_8H_{12}N)_2PtCl_6$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	29,34	29,49	29,50	—
H	3,67	3,98	3,95	—
N	4,28	—	—	4,42
Pt	30,17	30,07	30,29	—

Nach vorliegenden Analysen sowie nach den sonstigen Eigenschaften der Base konnte es nun keinem Zweifel mehr unterliegen, dafs in der That bei der Einwirkung von Aceton auf Salmiak Collidin unter Austritt von Sumpfgas entstanden war. Die Reaction kann durch nachfolgendes Schema ausgedrückt werden :



Demnach mufste das Collidin symmetrisch constituirt und mit dem von Hantzsch*) aus der Collidindicarbonsäure erhaltenen identisch sein. In der That zeigte obige Base, *als ich alle von Hantzsch angegebenen Reactionen mit derselben ausführte*, durchweg das gleiche Verhalten. Insbesondere gab sie ein schön rothgelbes chromsaures Salz, welches nach Hantzsch gerade für das β-Collidin sehr charakteristisch ist. Aufser den schon von diesem Forscher beschriebenen Salzen stellte ich das *Pikrat* und das *Chlorhydrat* dar. Das Pikrat wird auf Zusatz von wässeriger Pikrinsäure zu der freien Base in langen, seideglänzenden, gelben Nadeln erhalten. Es ist schwer in Wasser, leicht in Alkohol löslich und kann auch zur Unterscheidung des β-Collidins von dem α-Collidin, dem sg. Aldehydcollidin, dienen, denn das Pikrat des letzteren krystallisirt in wohlausgebildeten Tafeln **). Das Chlorhydrat krystallisirt im Exsiccator in langen Nadeln und ist so zerfliefslich, dafs eine Bestimmung des Chlorgehaltes unmöglich war; beim Erhitzen sublimirt es fast unzersetzt.

Von praktischem Interesse kann vorliegende Reaction schon deshalb nicht sein, weil sie eine zu hohe Temperatur erfordert; auch ist die Ausbeute sehr gering, sie hängt haupt-

*) Ann. Chem. **215**, 32.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14, 232.

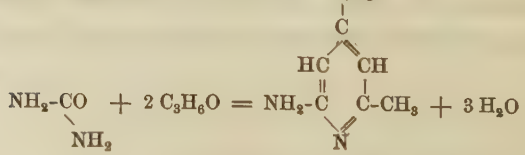
sächlich von der Höhe der Temperatur und der damit verbundenen Dissociation des Salmiaks ab.

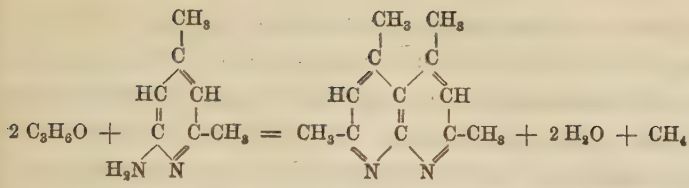
Wissenschaftlich interessant ist obige Reaction hauptsächlich wegen des Austritts von Sumpfgas. In dieser Hinsicht bietet sie eine völlige Analogie zu der Wechselwirkung zwischen Aceton und Anilin.

Bemerken möchte ich noch, dafs in dem entstandenen Einwirkungsproduct geringe Mengen niedriger und höher siedender Basen enthalten waren; in ersteren mögen wohl hauptsächlich die niederen Homologen des Collidins zu finden sein, die letzteren, welche durch die weiter unten beschriebenen Untersuchungen für mich von grofsem Interesse wurden, konnten leider nicht in genügender Menge erhalten werden, um die Isolirung einzelner Körper mit Erfolg auszuführen.

b) *Einwirkung von Aceton auf Harnstoff.*

Nachdem durch vorliegende Untersuchungen festgestellt war, dafs Ammoniak mit Aceton unter Austritt von Wasser und Sumpfgas ein Collidin zu bilden im Stande ist, war es nicht unwahrscheinlich, dafs auch Diamide der Fettreihe sich mit Aceton zu Pyridinkörpern vereinigen könnten. Ich machte zuerst Versuche mit Harnstoff; dieser konnte unter Austritt von 3 Mol. Wasser ein Amidoderivat des Pyridins liefern, welches sich dann nochmals mit 2 Mol. Aceton unter Austritt von Wasser und Sumpfgas zu einer Art Dipyridin condensiren könnte :





Zerfällt der Harnstoff vor Eintritt der Condensation in Ammoniak und Kohlensäure, so würde er eine für die Darstellung des Collidins sehr geeignete Ammoniakquelle bilden, welche das Ammoniak erst bei höherer Temperatur entwickelt und zu gleicher Zeit als wasserentziehendes Mittel wirkt.

Bei der nachfolgenden Untersuchung zeigte es sich, dafs der Harnstoff seiner Hauptmenge nach zerfällt, es bildete sich vornehmlich Collidin. Der Körper, welcher nach obigen Speculationen sich hätte bilden können, wurde in dem Reactionsproduct nicht aufgefunden, dagegen wurde eine bei ca. 320° siedende wohlcharakterisirte Base von der empirischen Formel $C_{16}H_{19}N$ isolirt.

Auf 1 Mol. Harnstoff kamen ungefähr 5 Mol. Aceton zur Verwendung und zu je 3 Gwth. des Gemisches wurden 2 Gwth. eines Condensationsmittels zugesetzt; zunächst verwendete ich Chlorzink, später auch Phosphorsäureanhydrid, doch schien ersteres bessere Ausbeuten zu liefern. Die Condensation wurde anfänglich in Einschmelzröhren, dann in einem gufseisernen, innen glasirten Autoclaven, welcher in einem Paraffinbad erwärmt werden konnte, vorgenommen. Schon bei 110° begann die Einwirkung und die Apparate mufsten von Zeit zu Zeit geöffnet werden, um das in sehr bedeutender Menge entwickelte Gas herauszulassen. Nach und nach wurde die Temperatur gesteigert, bis dieselbe am dritten Tage 140° betrug. Jetzt entwickelte sich nur noch wenig Gas, deshalb wurde die Reaction unterbrochen. Das Gas erwies sich seiner Hauptmenge nach als Kohlensäure.

Der nach Absorption der Kohlensäure verbleibende Gas-

rest erwies sich völlig frei von Sauerstoff, Kohlenoxyd, ungesättigten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff und ergab in dem Explosionsapparat von Hempel eine durch das Gas bedingte Volumverminderung von 30,2 cbcm, während sich für ein gleiches Volumen Sumpfgas 30 cbcm berechnen.

Das bei der Reaction austretende Gas bestand demnach aus Kohlensäure und reinem Sumpfgas. Das erhaltene Product bildete eine dickflüssige braune Masse, welche von basischem Zinksalz bezw. Phosphorsäure durchsetzt war. Mit Weingeist und verdünnter Salzsäure wurde nun Alles gelöst, zunächst der Alkohol abdestillirt, mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf die Acetoncondensationsproducte abgetrieben; dieselben besafsen wieder jenen eigenthümlichen flüchtig campherartigen Geruch. Die in der Destillirblase zurückbleibende Flüssigkeit setzte beim Erkalten eine dunkelbraune dickflüssige Masse ab. Die überstehende, vornämlich das Chlorzink enthaltende Lösung wurde mit so viel Ammoniak versetzt, dafs sich das anfänglich ausscheidende Zinkoxydhydrat wieder löste. Hierbei schied sich ein braun gefärbtes Oel ab, welches mit Aether ausgeschüttelt und von der ammoniakalischen Flüssigkeit getrennt wurde. Letztere wurde nun in eine Destillirblase gegeben und durch Destillation noch ein kleiner Theil Oel und das überschüssig zugesetzte Ammoniak gewonnen, welches bei späteren Operationen zur Verwendung kam. Der im Kolben nach dem Abgiefsen der Chlorzinklösung verbleibende, kaum flüssige Rückstand wurde mit wässerigem Ammoniak und Aether behandelt, wobei die Hauptmenge desselben in Lösung ging; der unlösliche Rest wurde durch Filtration entfernt. Die ätherische Lösung wurde mit der oben erhaltenen vereinigt, mit festem Kalihydrat getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers fractionirt, bis 250° bei gewöhnlichem Luftdruck, dann bis 360° im Vacuum. Die erste Fraction wurde noch einmal in verdünnter

Salzsäure gelöst und mit Aether ausgeschüttelt, um die noch vorhandenen Acetoncondensationsproducte zu beseitigen. Durch Alkali wurde nun die Base wieder aus der salzsauren Lösung abgeschieden, mittelst eines Scheidetrichters von der alkalischen Flüssigkeit getrennt und nach dem Trocknen mit Aetzkali fractionirt. Unter 100° gingen nur geringe Mengen basischer Producte über, welche durch ihren Geruch an Pyridin erinnerten; die Hauptmenge des Oeles siedete zwischen 150 und 200°. Durch mehrfaches Fractioniren konnte schliefslich ein constant bei 170 bis 173° siedender Antheil erhalten werden. Dieses Oel zeigte durchaus alle Eigenschaften wie das oben beschriebene, welches aus Aceton und Salmiak erhalten war, es lag also ein aus Ammoniak und Aceton gebildetes β-Collidin vor, wie durch die Analyse des Platindoppelsalzes aufser Zweifel gestellt wurde.

I. 0,412 g Substanz gaben 0,4389 CO_2 und 0,142 H_2O.
II. 0,4039 g „ „ 0,4353 CO_2, 0,1412 H_2O und 0,1215 Pt.
III. 0,3866 g Substanz gaben 0,4222 CO_2, 0,1328 H_2O und 0,1168 Pt.
IV. 0,3295 g Substanz gaben 0,0993 Pt.
V. 0,5034 g „ „ 20,1 cbcm N bei 18° und 753 mm Barometerst.

	Berechnet für $(C_8H_{12}N)_2PtCl_6$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	29,34	29,05	29,40	29,79	—	—
H	3,67	3,82	3,89	3,82	—	—
N	4,28	—	—	—	—	4,57
Pt	30,17	—	30,07	30,21	30,14	—

Da die Bildung von β-Collidin aus Aceton und Harnstoff schon bei verhältnifsmäfsig niederer Temperatur (110 bis 140°) verläuft und bei richtiger Leitung des Processes auch relativ gute Ausbeuten liefert, so kann man schon eher daran denken, das β-Collidin auf diesem Wege darzustellen, wenn auch vorstehende Methode noch sehr der Durcharbeitung und Verbesserung bedarf.

Um aus den höher siedenden Producten ein etwa vorhandenes Dipyridin zu gewinnen, wurde das Basengemisch durch Destillation in Fractionen von 10 zu 10° getheilt und der Siedepunkt jeder einzelnen Fraction durch mehrmalige Destillation scharf begrenzt. Aus den Fractionen 310 bis 320° und 320 bis 330° schied sich hierbei eine in Nadeln krystallisirende Substanz aus. Von diesen Nadeln liefs ich die überstehende Flüssigkeit so viel als möglich ablaufen und fractionirte sie nochmals, worauf noch zu verschiedenen Malen die gleichen Nadeln anschossen. Durch oftmaliges Umkrystallisiren aus Aether konnten aus diesen Nadeln schliefslich wohlausgebildete farblose Krystalle erhalten werden, oftmals waren dieselben jedoch durch spurenweise Verunreinigung röthlich gefärbt; zur Beseitigung dieser Färbung wurde die Base dann nochmals destillirt. Sie schmilzt glatt bei 119° und destillirt bei circa 320° (mit dem Geifsler'schen Stickstoffthermometer gemessen). In Alkohol, Benzol, Petroläther und Chloroform ist sie löslich, ebenso, wie oben schon erwähnt, in Aether, aus welchem sie am schönsten krystallisirt zu erhalten ist. Es wurden Krystalle von 5 cm Länge und 3 mm Dicke erhalten. Dieselben sind ziemlich hart, so dafs sie auf eine harte Unterlage geworfen einen eigenthümlich *klingenden* Ton hören lassen.

Herr Professor Dr. Lüdecke hatte die Freundlichkeit, mir über den krystallographischen Charakter derselben Folgendes mitzutheilen :

Die vorliegenden Krystalle scheinen dem monoklinen Krystallsystem anzugehören; wahrscheinlich sind es Zwillinge nach dem Orthopinakoïd, welche von den Flächen ∞P, $\infty P \infty$, $\bar{P} \infty$ und P umschlossen werden. Unzulängliche Ausbildung der Endflächen verhinderte vorläufig die weitere Untersuchung.

Die Salze der neuen Base besitzen wenig Krystallisationsvermögen und trocknen meist in dem Exsiccator zu dicken

Syrupen ein. Die Lösungen derselben besitzen eine ganz ausnehmend starke Fluorescenz. Das aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid als krystallinisches Pulver ausfallende Platindoppelsalz ist von hellorangegelber Farbe, in Wasser nicht, in Alkohol sehr schwer löslich, leichter, jedoch immerhin noch schwierig, in Chloroform. Beim Erhitzen im Capillarröhrchen zersetzt es sich bei 222° und schmilzt dann bei 224 bis 225° unter Salzsäureentwickelung.

Die freie Base unterwarf ich der Elementaranalyse, auch führte ich einige Dampfdichtebestimmungen nach der Methode von Victor Meyer mit derselben aus. Da sich jedoch die Substanz hierbei nach kurzer Zeit zersetzt, müssen die Bestimmungen zu niedrig ausfallen.

Die Analysen des Platindoppelsalzes ergaben Zahlen, welche auf die Formel $C_{16}H_{19}N$ stimmen.

I. 0,33 g der Substanz gaben 1,033 CO_2 und 0,253 H_2O.
II. 0,2384 „ „ „ „ 0,7462 „ „ 0,1893 „
III. 0,2036 „ „ „ „ 0,6387 „ „ 0,1632 „
IV. 0,4945 „ „ „ „ 30,4 cbcm N bei 21° und 753 mm Barometerstand.
V. 0,2919 g der Substanz gaben 15,5 cbcm N bei 17° und 750 mm Barometerstand.
VI. 0,7 g Platinsalz gaben 0,1591 Pt.
VII. 0,6438 g Platinsalz gaben 0,1458 Pt.

	Berechnet für			Gefunden				
	$C_{15}H_{17}N$	$C_{16}H_{19}N$	$C_{17}H_{21}N$	I.	II.	III.	IV.	V.
C	85,3	85,3	85,4	85,4	85,4	85,5	—	—
H	8,1	8,4	8,8	8,5	8,8	8,9	—	—
N	6,6	6,2	5,9	—	—	—	6,9	6,1.

	Berechnet für		Gefunden	
	$(C_{16}H_{20}N)_2PtCl_6$	$(C_{17}H_{22}N)_2PtCl_6$	VI.	VII.
Pt	22,89	22,17	22,73	22,66.

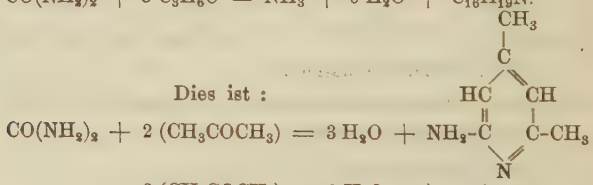
Dampfdichtebestimmung.	I.	II.
p Gewicht der angewandten Substanz	0,1868	0,1291
t Temperatur des Wassers	20°	22°
B der auf 0° reducirte Barometerstand	746,8	747,2
w Tension des Wassers bei t°	17,4	19,7
V das gemessene Luftvolumen	23,0	15,4.

	Berechnet für			Gefunden	
	$C_{15}H_{17}N$	$C_{16}H_{19}N$	$C_{17}H_{21}N$	I.	II.
D	105,5	112,5	119,5	101,4	105,6.

Nach diesen Resultaten möchte ich mich vorläufig für die Formel $C_{16}H_{19}N$ entscheiden, bei dem hohen Molekulargewicht ist es kaum möglich, durch rein analytische Untersuchungen zu einer völligen Sicherheit über die empirische Zusammensetzung der Basis zu gelangen. Jedenfalls lag das erwartete Dipyridin nicht vor, der Körper mufs vielmehr entsprechend seinem hohen Kohlenstoffgehalt einen Benzolkern enthalten. Da nun aus Aceton nur ein Mesitylenkern entstehen kann, so möchte ich vorläufig annehmen, dafs der Körper ein Pyridin ist, welches zwei Methylgruppen und einen Mesitylenrest enthält; mit dieser Constitution würde die grofse Aehnlichkeit, welche derselbe mit dem weiter unten zu beschreibenden Triphenylpyridin zeigt, wohl in Einklang stehen. Die Reaction würde man auf folgende Art interpretiren :

$$CO(NH_2)_2 + 5\,C_3H_6O = NH_3 + 6\,H_2O + C_{16}H_{19}N.$$

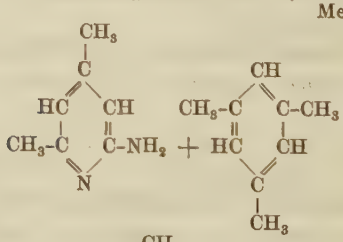
Dies ist :

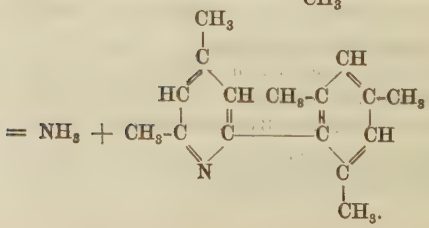


$$CO(NH_2)_2 + 2\,(CH_3COCH_3) = 3\,H_2O + NH_2\text{-}C\text{-}C\text{-}CH_3$$

$$3\,(CH_3COCH_3) = 3\,H_2O + C_9H_{12}$$

Mesitylen.





IV. Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak.

Die Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak bei Gegenwart von Phosphorsäureanhydrid ist schon früher von C. Engler in Gemeinschaft mit H. Heine*) untersucht worden. Genannte Forscher gelangten dabei zu einer sehr beständigen krystallisirenden Base, welcher die empirische Formel $C_{24}H_{21}N$ zugeschrieben wurde, indem man damals nur annehmen konnte, dafs sich der Körper aus 3 Mol. Acetophenon und 1 Mol. Ammoniak unter Austritt von 3 Mol. Wasser gebildet habe. Als durch vorliegende Untersuchungen festgestellt war, dafs die Methyl enthaltenden Ketone bei der Condensation mit Ammoniak Sumpfgas abspalten, mufste man auf die Vermuthung kommen, dafs auch in diesem Fall die Reaction unter Austritt von Sumpfgas verlaufe, um so mehr, als die seiner Zeit veröffentlichten Analysen bei weitem mehr, als mit der Formel $C_{24}H_{21}N$, mit der um CH_4 verminderten Formel $C_{23}H_{17}N$ übereinstimmen. Herr Professor Engler veranlafste mich daher, die Untersuchungen in dieser Richtung wieder aufzunehmen und hatte sogar die grofse Freundlichkeit, mir einiges noch vorhandene Material zu überlassen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Die angestellten Untersuchungen rechtfertigten in der That obige Vermuthung.

Die Darstellung der Base wurde ganz in der gleichen Weise vorgenommen, wie früher beschrieben ist. Erwähnen möchte ich noch, dafs in der That bei der Reaction brennbare Gase entstehen, welche einen an Phosphorwasserstoff erinnernden Geruch besitzen, jedoch konnte bis jetzt noch keine Analyse desselben ausgeführt werden. Bei Leitung des Processes ist es in Bezug auf die Ausbeute von grofser Wichtigkeit, dafs die Zugabe des Phosphorsäureanhydrids in möglichst kleinen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 639.

Portionen erfolge. Als bei einem Versuche die gesammte Phosphorsäure gleich anfangs zum Acetophenon zugesetzt wurde, entstand fast ausschliefslich Triphenylbenzol. Zu den neuerdings ausgeführten Elementaranalysen verwendete ich ein sorgfältigst umkrystallisirtes, rein weifses Product, welches den Schmelzpunkt 135° zeigte.

I. 0,322 g Substanz gaben 1,060 CO_2 und 0,163 H_2O.
II. 0,424 g „ „ 1,401 „ „ 0,209 „
III. 0,203 g „ „ 8,2 cbcm bei 16° und 755 mm Bar.
IV. 0,1864 g „ „ 7,4 „ „ 15° „ 758 „ „

	Berechnet für $C_{23}H_{17}N$	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	89,9	89,8	90,1	—	—
H	5,5	5,6	5,5	—	—
N	4,6	—	—	4,7	4,6.

Krystallisirende Salze habe ich aufser dem Platindoppelsalz nicht erhalten können. Dieses fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu der stark salzsauren Lösung der Base als in Wasser ziemlich schwer lösliches, gelbes Krystallpulver aus. In heifsem Alkohol ist es löslich und beim Erkalten scheidet es sich wieder ab; jedoch scheint hierbei das Salz schon eine Zersetzung zu erleiden, es wird blafsgelb und verliert viel von seinem krystallinischen Aussehen. Zur analytischen Bestimmung wurde deshalb ein aus salzsäurehaltigem Alkohol umkrystallisirtes, bei 100° getrocknetes Salz verwendet.

0,6358 g Substanz gaben 0,1216 Pt, entsprechend 19,1 pC. Pt.
0,9272 g „ „ 0,176 „ „ 19,0 „ „
Berechnet für $(C_{23}H_{18}N)_2PtCl_6$ 19,2 „ „

Versuche, die Base auf bequemere Weise, z. B. aus Acetamid, Phosphorsäureanhydrid und Acetophenon zu erhalten, haben bis jetzt noch zu keinem Resultat geführt, jedoch werden Versuche, die Methode so viel als möglich zu vervollkommnen, fortgesetzt.

Die positiven Resultate vorliegender Arbeit sind kurz gefafst folgende :

Zwischen Ketonen, die ein Methyl am CO enthalten und den Aldehyden ist eine weitere Analogie des Verhaltens nachgewiesen worden, indem festgestellt wurde, dafs ein CH_3 der Ketone unter Umständen ebenso abgespalten werden kann, wie das H-Atom der Aldehyde.

Von Einzelresultaten ist zu erwähnen :

I. *Bei der Einwirkung von Aceton auf Anilin* entsteht :
   1) ein $\alpha\gamma$-Dimethylchinolin unter Austritt von Wasser und Sumpfgas;
   2) eine tertiäre Base $C_6H_5N{=}C\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ unter Austritt von Wasser.

II. *Bei der Einwirkung von Acetophenon auf Anilin* entsteht eine bei circa 340° siedende krystallisirbare Base. Dieselbe liefert krystallisirende Salze, konnte jedoch noch nicht genauer untersucht werden.

III. a) *Bei der Einwirkung von Aceton auf Salmiak* entsteht bei sehr hoher Temperatur β-Collidin unter Abspaltung von Sumpfgas und Wasser.

   b) *Bei der Einwirkung von Aceton auf Harnstoff* entsteht bei 110° bis 140° ebenfalls β-Collidin und eine wohl charakterisirte Base, wahrscheinlich von der empirischen Formel $C_{16}H_{19}N$.

IV. Der bei der Einwirkung von Acetophenon auf Ammoniak sich bildende Körper, das Acetophenonin, hat die empirische Formel $C_{23}H_{17}N$ und ist als Triphenylpyridin aufzufassen.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Vita.

Henricus, Paulus, Guilelmus Riehm natus sum a. d. XVII Cal. Maj. anni h. s. LXI. Heidelbergae, patre Eduardo, matre Elisa e gente Löschcke, quam morte mihi ereptam valde lugeo. Fidem profiteor evangelicam. Halis in gymnasio litterarum primordiis imbutus scholam, quam dicunt realem, frequentavi. Maturitatis testimonium assecutus cum in universitate Fridericiana per biennium ad rerum naturalium nec non chemicae artis studia incubuissem, Karlsruhas in academiam technicam me contuli ibique ab autumno anni h. s. LXXXIII scholis interfui. Reversus deinde Halas vere anni LXXXVI iisdem studiis adhuc me dedidi. Scholas audivi virorum doctissimorum Halis : Haym, Knoblauch, Kraus, Volhard. Karlsruhis : Birnbaum, Engler, Hertz, Just, Kast, Kelbe, Knop, Lehr, Richard, quos omnes optime de me meritos gratissimo animo semper colam.

Vita.

Thesen.

I. Die Ansicht von Baeyer über die Constitution des Pyridins, dafs nämlich der Stickstoff mit dem in p-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom verbunden ist, erklärt am ungezwungensten die bisher in dieser Richtung ausgeführten Synthesen.

II. Das natürlich vorkommende Erdöl ist durch Zersetzung thierischer Körper entstanden. Diese Zersetzung fand bei mäfsig erhöhter Temperatur unter Luftabschlufs statt und war beeinflufst durch die Anwesenheit von Bittersalzlaugen.

III. Wasserstoffsuperoxyd kann durch Oxydation von Wasser nicht entstehen.

Thesen.

I. Die Ansicht von Baeyer über die Constitution des Pyridins, daß nämlich der Stickstoff mit dem in p-Stellung befindlichen Kohlenstoffatom verbunden ist, erklärt am ungezwungensten die bisher in dieser Richtung ausgeführten Synthesen.

II. Das natürlich vorkommende Erdöl ist durch Zersetzung thierischer Körper entstanden. Diese Zersetzung fand bei mäßig erhöhter Temperatur unter Luftabschluß statt und war beeinflußt durch die Anwesenheit von Bittersalzlängen.

III. Wasserstoffsuperoxyd kann durch Oxydation von Wasser nicht entstehen.